كلية العلوم

القسم : **علم الحياة**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء حيوية بنيوية

المحاضرة : الثانية /عملي/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

كيمياء حيوية بيومي سمع عرجاة
على الحلقة الثانية
د. منصل أحمد

الفصل السادس

الألدهيدات و الكيتونات

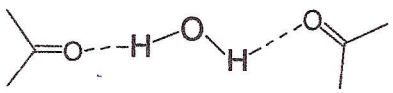
مقدمة

تتميز الألدهيدات والكيتونات عن المركبات التي درسناها سابقاً بوجود مجموعة الكربونيل $>C=O$ (الزمرة الكربونيلية)، وللتمييز بين الألدهيدات والكيتونات من حيث التركيب الكيميائي نجد أن ذرة كربون الزمرة الكربونيلية في الألدهيدات ترتبط برابطتين إحداهما بذرة هيدروجين ، والأخرى إما بذرة هيدروجين ثانية (في حالة الفورم ألدهيد فقط) أو ذرة كربون ، وبذلك تكون الصيغة العامة للألدهيدات $R-CHO$ ، إذ تعبر R عن ذرة هيدروجين أو مجموعة ألكيلية أو عطرية . بينما في حالة الكيتونات ترتبط ذرة كربون الزمرة الكربونيلية بذرتين من الكربون ، من ثم تأخذ الكيتونات الصيغة العامة $R\text{-}C(O)\text{-}R'$ حيث تعبر كل من R, R`، وقد تكون R مطابقة لـ R` أو تختلف عنها .

6-1. خواص الألدهيدات والكيتونات

يعد الفورم ألدهيد $H\text{-}CHO$ أبسط مركب في سلسلة المركبات الكربونيلية، وهو غاز عند الدرجة العادية من الحرارة، وينحل في الماء إلى درجة كبيرة (يعرف محلول الفورم ألدهيد في الماء 40 % مع 15 % ميتانول بالفورمالين) ، أما الأسيت ألدهيد CH_3CHO فهو سائل ذو درجة غليان منخفضة 21°س ، ويستعمل على شكل محلول مائي .

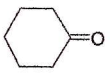
يضم الجدول 6-1 بعض الألدهيدات والكيتونات وبعض خواصها الفيزيائية، ولهذه المركبات عزم ثنائي القطب (بحدود 2.7 ديباي) يؤثر في درجات غليانها، إذ إنها تكون أعلى من درجات غليان الفحوم الهيدروجينية المقابلة، ولكنها تبقى أقل من درجة غليان الأغوال ذات الكتلة الجزيئية المشابهة. وذلك لعدم وجود ذرة الهيدروجين المناسبة للرابطة الهيدروجينية، لكن وجود أكسجين الكربونيل يجعل الألدهيدات والكيتونات قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية مع جزيئات مواد أخرى لديها ذرة هيدروجين مناسبة للرابطة الهيدروجينية ، مثل



الأغوال والماء .

الجدول 6-1.الخواص الفيزيائية لبعض الألدهيدات والكيتونات

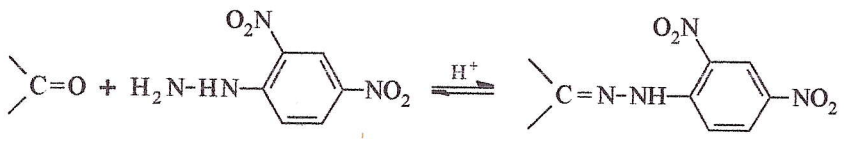
الاسم	الصيغة	د.غ (°س)	د.إ (°س)	الانحلالية في الماء*
الفورم ألدهيد	$HCHO$	21-	92-	ينحل
الأسيت ألدهيد	CH_3CHO	21	121-	∞
البروبيون ألدهيد	CH_3CH_2CHO	49	81-	30
البوتير ألدهيد	$CH_3(CH_2)_2CHO$	76	99-	7.1
البنتانال	$CH_3(CH_2)_3CHO$	103	92-	1.4
الهكسانال	$CH_3(CH_2)_4CHO$	128	65-	-
الهيبتانال	$CH_3(CH_2)_5CHO$	153	43-	-
الأوكتانال	$CH_3(CH_2)_6CHO$	171	-	-
النونانال	$CH_3(CH_2)_7CHO$	192	-	-

الديكانال	$CH_3(CH_2)_8CHO$	209	5-	–
الأنديكانال	$CH_3(CH_2)_9CHO$	–	4-	–
البنزألدهيد	C_6H_5CHO	179	26-	0.3
الأسيتون	CH_3COCH_3	56	95-	∞
البوتانون	$CH_3COCH_2CH_3$	80	86-	25.6
البنتانون 2.	$CH_3(CH_2)_2COCH_3$	102	78-	5.5
البنتانون 3.	$CH_3CH_2COCH_2CH_3$	102	40-	4.8
الهكسانون 2.	$CH_3(CH_2)_3COCH_3$	128	57-	1.6
الهكسانون 3.	$CH_3(CH_2)_2COCH_2CH_3$	125	–	1.5
الهيبتانون 2.	$CH_3(CH_2)_4COCH_3$	151	36-	0.4
حلقي الهكسانون		156	16-	15
الأسيتوفينون	$CH_3COC_6H_5$	202	21	0.55

* الانحلالية : % وزنية (25°س)

6-2. الكشف عن الزمرة الكربونيلية بالتفاعل مع 4،2- ثنائي نتروفينيل الهيدرازين:

تعد هذه الطريقة من أفضل الطرائق للكشف عن الزمرة الكربونيلية في الألدهيدات والكيتونات ، وتعطي الهيدرازونات الموافقة (راسب أصفر أو برتقالي أو أحمر، وذلك حسب طبيعة المركب الكربونيلي) :



4،2- ثنائي نترو فينيل هيدرازون ... 4،2- ثنائي نترو فينيل الهيدرازين

طريقة العمل : ضع في أنبوب اختبار 1 سم^3 من محلول 4،2 . ثنائي نترو فينيل الهيدرازين[1] (الكاشف A) ، ثم أضف 3 قطرات من الأسيتون ، فيتشكل راسب أصفر أو برتقالي اللون (يتكون الراسب مباشرة في حالة الأسيتون والفورم ألدهيد وبعض الألدهيدات الأخرى والكيتونات ، ولكن لا يتم الترسيب في بعض الأحيان إلا بعد عدة دقائق) .

ضع في أنبوب اختبار بضع قطرات من البنز ألدهيد في 2 سم^3 من الميتانول ثم بضع قطرات من محلول 4،2 . ثنائي نترو فينيل الهيدرازين[2] (الكاشف B) ، فيتشكل راسب لونه برتقالي .

---

[1] **تحضير الكاشف (A) :** حل 0.5 غ من مسحوق 4،2- ثنائي نترو فينيل الهيدرازين في مزيج من 80 سم^3 من حمض كلور الماء المركز مع 100 سم^3 ماء مقطر ، سخن بلطف على حمام مائي مع التحريك ، برد المزيج وأضف 120 سم^3 ، رشح إذا بقي راسب أصفر

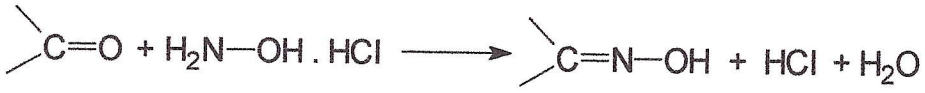
[2] **تحضير الكاشف (B) :** حل 1غ من مسحوق 4،2- ثنائي نترو فينيل الهيدرازين في 30 سم^3 من الميتانول ، حرك المزيج ثم أضف 2 سم^3 من حمض الكبريت المركز ، رشح إذا تبقى أي راسب ، وبرد الرشاحة الساخنة .

6-3. الكشف عن الزمرة الكربونيلية بالتفاعل

مع هيدروكسيل أمين كلور هيدرات :

يؤخذ أنبوبا اختبار نظيفان ويوضع في كل منهما 1 سم^3 من الكاشف هيدروكسيل أمين كلور هيدرات ويضاف إلى كلا الأنبوبين عدة نقاط من مشعر ميتيل أورانج .

يضاف إلى الأنبوب 2 سم^3 من الأسيتون ويترك الأنبوب الثاني بوصفه تجربة شاهدة . نجد أن الأنبوب الأول الذي يحتوي على الأستون قد أصبح بلون أحمر وهذا دليل على سير التفاعل واتجاه تشكل الأوكسيم وتحرر الحمض وبالتالي حموضة الوسط ، أما الأنبوب الثاني فيبقى بلون برتقالي .



هيدروكسيل أمين كلور هيدرات — أوكسيم

6-4. التمييز بين الألدهيدات والكيتونات بالأكسدة بواسطة ثاني كرومات الصوديوم بوسط حمضي :

تتأكسد الألدهيدات بواسطة ثاني كرومات الصوديوم بينما الكيتونات تقاوم هذا التفاعل، لذا يعتبر هذا الاختبار للتمييز بين الألدهيدات والكيتونات

خذ في أنبوب اختبار 1 سم^3 من محلول ثاني كرومات الصوديوم (0.2 مول) و1 سم^3 من حمض الكبريت (5 مول) ، ثم أضف ثلاث قطرات من المركب المجهول (كيتون أو ألدهيد) . رج الأنبوب حوالي 3-4 دقائق ، ولاحظ حدوث أو عدم حدوث تفاعل الأكسدة . ومن دلائل حدوث الأكسدة ارتفاع درجة حرارة المحلول أو تغير اللون . يجب رج الأنبوب بشكل جيد في حالة المركبات عديمة الذوبان في الماء . تتأكسد أغلب الألدهيدات خلال الزمن المذكور سابقاً بينما تحتاج بعضها إلى فترة من 4-5 دقائق .

لا تتأكسد الكيتونات في الظروف المذكورة حيث تبقى دون أن يحصل فيها تبديل . تتأكسد أغلب الألدهيدات العطرية بصعوبة أكثر من الألدهيدات الأليفاتية .

اختبر الأستون أو أي كيتون آخر ولاحظ إذا كان يتأكسد خلال خمس دقائق أم لا.

6-5. الكشف عن الألدهيدات باستخدام كاشف فهلنغ :

تُرجع الألدهيدات الأليفاتية شاردة النحاس$^+$ Cu^+ في محلول فهلنغ إلى شاردة النحاسي Cu^+ التي تترسب على شكل أكسيد النحاس Cu_2O الأحمر الآجري ، أما الألدهيدات العطرية فلا تتأكسد بالكاشف بسهولة لأنها لا تنحل بالماء .

يحضر محلول فهلنغ عادة قبل بدء التجربة مباشرة ، حيث يمزج محلول فهلنغ A (محلول كبريتات النحاس) مع محلول فهلنغ B (محلول ملح طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم مع هيدروكسيد الصوديوم) ، فيتشكل هيدروكسيد النحاس وهو راسب أزرق ينحل في محلول طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم .

طريقة العمل : ضع في أنبوب اختبار نظيف حوالي 2 سم^3 من محلول فهلنغ المحضر حديثاً (1:1 من B , A) ، ثم أضف قطرتين من الفورم ألدهيد (الأسيت ألدهيد أو هيدرات الكلورال) . وسخِّن بلطف على حمام مائي ، ماذا تلاحظ ؟.

6-6. الكشف عن الألدهيدات باستخدام كاشف تولان :

تُرجِع جميع الألدهيدات محلول أكسيد الفضة النشادري (كاشف تولان) إلى الفضة المعدنية، وتتأكسد هي بدورها. تتوضع الفضة المترسبة من التفاعل على جدران أنبوب التفاعل على شكل مرآة لامعة (المرآة الفضية).

طريقة العمل : ضع في أنبوب اختبار نظيف 2 سم^3 من محلول نترات الفضة 5 %، وأضف إليه قطرة واحدة من محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف، ثم أضف محلول هيدروكسيد الأمونيوم 10% قطرة قطرة مع التحريك حتى ينحل راسب أكسيد الفضة الذي تشكل في البداية (احذر صب زيادة من محلول النشادر).

أضف الآن قطرتين من محلول الألدهيد (الفورم ألدهيد ، الأسيت الألدهيد أو البنز ألدهيد)، ثم سخن بلطف على حمام مائي فتلاحظ تشكل مرآة من الفضة على جدران الأنبوب، ويجب خضخضة الأنبوب من فترة لأخرى أثناء التسخين بحيث لا يغلي المحلول .

6-7. اختبار تشكيل اليودوفورم :

يميز هذا التفاعل الكيتونات الميتلية والأسيت ألدهيد ، $CH_3—CO—$

كما أن التفاعل إيجابي مع المركبات التي تتحول في شروط التفاعل إلى مركبات تحوي المجموعة المشار إليها (الإيتانول والأغوال الثانوية (أي التي تحوي المجموعة

. ($CH_3 - CH- OH$

طريقة العمل : ضع في أنبوب اختبار 0.5 سم^3 من الأسيتون مع 1 سم^3 ماء، وأضف 5-6 سم^3 من محلول اليود في يود البوتاسيوم. أضف الآن محلول هيدروكسيد الصوديوم 10% قطرة . قطرة ، فتلاحظ زوال اللون وتشكل راسب أصفر.

أسئلة وتمارين

س1 : ما هي الكواشف التي تستطيع بواسطتها التعرف على وجود الزمرة الكربونيلية ، اكتب معادلة التفاعل ؟.

س2 : ما هو التفاعل الذي تستطيع بواسطته التمييز بين الألدهيدات والكيتونات.

س3 : كيف تفرّق الألدهيدات الأليفاتية عن الألدهيدات العطرية .

س4:كيف تحضّر كاشف تولان ؟، هل يتفاعل مع الكيتونات ؟، اكتب معادلة تفاعله لتشكيل مرآة الفضة .

س5: لديك محلول مجهول كيف تتأكد من وجود الفورم ألدهيد في هذا المحلول ؟ .

مكتبة A to Z